



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (51) Internationale Patentklassifikation 5 :<br><br>C25D 11/36                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |  | A1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/17628<br><br>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Oktober 1992 (15.10.92) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00703<br><br>(22) Internationales Anmeldedatum: 30. März 1992 (30.03.92)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |  | (74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 11 00, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                          |
| (30) Prioritätsdaten:<br>P 41 11 186.9 6. April 1991 (06.04.91) DE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |  | (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. |                                                                                                                                          |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |  | Veröffentlicht<br>Mit internationalem Recherchenbericht.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                          |
| (72) Erfinder; und<br>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : SEIDEL, Reinhard [DE/DE]; Otilie-Bauder-Weg 29, D-4019 Monheim (DE). SPECKMANN, Horst-Dieter [DE/DE]; Eichenfeldstr. 24a, D-4018 Langenfeld (DE). BRANDS, Karl-Dieter [DE/DE]; Gäusestr. 1, D-4000 Düsseldorf (DE). VELDMAN, Gerard [NL/NL]; Rijksweg Noord 61, NL-6071 KT Swalmen (NL). MADY, Raschad [DE/DE]; Rebenhang 12, D-5020 Frenchen (DE).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                          |
| <p>(54) Title: PROCESS FOR PHOSPHATIZING METALLIC SURFACES</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM PHOSPHATIEREN VON METALLOBERFLÄCHEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A process is disclosed for phosphatizing metallic surfaces, in particular electrolytically or hot dip galvanized steel band surfaces, by dip or spray processing the metallic surfaces with acid, aqueous phosphatizing solutions, whereas the workpieces are cathodically treated at the same time with direct current. The process is characterized by (a) the use of phosphatizing solutions that contain the following components: <math>Zn^{2+}</math> cations in a range from 0.1 to 5 g/l; <math>PO_4^{3-}</math> anions in a range from 5 to 50 g/l; <math>NO_3^-</math> anions in a range from 0.1 to 50 g/l, as well as <math>Ni^{2+}</math> cations in a range from 0.1 to 5 g/l, and/or <math>Co^{2+}</math> cations in a range from 0.1 to 5 g/l; (b) the observance of the following conditions: pH value of the phosphatizing solutions in a range from 1.5 to 4.5; temperature of the phosphatizing solutions in a range from 10 to 80 °C; duration of treatment in a range from 1 to 300 sec; (c) simultaneous cathodic treatment of the workpiece during phosphatization with a direct current having a density in a range from 0.01 and 100 mA/cm<sup>2</sup>.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Phosphatieren von Metolloberflächen, vorzugsweise von elektrolytisch- oder schmelzauchverzinkten Stahlband-Oberflächen, durch Behandeln derselben im Tauchen oder Spritzen mit sauren, wässrigen Phosphatierlösungen, wobei man gleichzeitig die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom behandelt. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man (a) mit Phosphatierlösungen arbeitet, die die folgenden Komponenten enthalten: <math>Zn^{2+}</math>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l, <math>PO_4^{3-}</math>-Anionen im Bereich von 5 bis 50 g/l, <math>NO_3^-</math>-Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l, sowie <math>Ni^{2+}</math>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l, und/oder <math>Co^{2+}</math>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l, (b) wobei man die folgenden Bedingungen einhält: pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 1,5 bis 4,5, Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 10 bis 80 °C, Behandlungsdauer im Bereich von 1 bis 300 sec, (c) und wobei man ferner während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 0,01 bis 100 mA/cm<sup>2</sup> behandelt.</p> |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                          |

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|     |                                |    |                                   |    |                                |
|-----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT  | Österreich                     | FI | Finnland                          | MN | Mongolien                      |
| AU  | Australien                     | FR | Frankreich                        | MR | Mauritanien                    |
| BB  | Barbados                       | GA | Gabun                             | MW | Malawi                         |
| BE  | Belgien                        | GB | Vereinigtes Königreich            | NL | Niederlande                    |
| BF  | Burkina Faso                   | GN | Guinea                            | NO | Norwegen                       |
| BG  | Bulgarien                      | GR | Griechenland                      | PL | Polen                          |
| BJ  | Benin                          | HU | Ungarn                            | RO | Rumänien                       |
| BR  | Brasilien                      | IE | Irland                            | RU | Russische Föderation           |
| CA  | Kanada                         | IT | Italien                           | SD | Sudan                          |
| CF  | Zentrale Afrikanische Republik | JP | Japan                             | SE | Schweden                       |
| CG  | Kongo                          | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SN | Senegal                        |
| CH  | Schweiz                        | KR | Republik Korea                    | SU | Soviet Union                   |
| CI  | Côte d'Ivoire                  | LI | Liechtenstein                     | TD | Tschad                         |
| CM  | Kamerun                        | LK | Sri Lanka                         | TG | Togo                           |
| CS  | Tschechoslowakei               | LU | Luxemburg                         | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| DE* | Deutschland                    | MC | Monaco                            |    |                                |
| DK  | Dänemark                       | MG | Madagaskar                        |    |                                |
| ES  | Spanien                        | ML | Mali                              |    |                                |

### **"Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen"**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen, vorzugsweise von elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen, durch Behandeln derselben im Tauchen oder Spritztauchen mit sauren, wäßrigen Lösungen, die neben Zink-, Phosphat- und Nitrat-Ionen ferner Ionen mindestens eines weiteren zweiseitigen Metalls enthalten, wobei man gleichzeitig die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom behandelt.

Die Anwendung von elektrischem Strom bei Phosphatierverfahren ist an sich bekannt. So führt eine kathodische Behandlung beispielsweise zu einer Beschleunigung des Phosphatierverfahrens (vergleiche M. H. Abbas, Finishing, Oktober 1984, Seiten 30-31). Auf verzinkten Stahloberflächen lassen sich mit Hilfe saurer, wäßriger Lösungen auf Basis von Aluminiumphosphat und/oder Magnesiumphosphat bzw. polykondensierter Phosphorsäure und gleichzeitiger Anwendung kathodischer Ströme Korrosionsschutzschichten abscheiden (vergleiche JP-A-77/047 537, JP-A-75/161 429 und JP-A-89/219 193). Ferner können mit Hilfe saurer Phosphatierungsbäder, welche Phosphorsäure, Mangan- und Kupfer-Ionen enthalten, unter gleichzeitiger Anwendung kathodischer Ströme auf Metalloberflächen

Phosphatschichten mit hoher Abriebfestigkeit erzeugt werden (JP-A-87/260 073). Die JP-A-85/211 080 betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Korrosionsschutzschichten auf Metalloberflächen mit Hilfe von Zink-Phosphatierlösungen, unter zeitweiliger Anwendung eines kathodischen Stromes. Hierbei wird insbesondere auch an den Kanten der zu behandelnden Metalloberflächen eine korrosionsbeständige Schutzschicht erzeugt. Ein ähnliches Verfahren wird in der EP-A-0 171 790 beschrieben. Hierbei werden die Metalloberflächen im Anschluß an eine übliche Zink-Phosphatierung mit einer sauren, wäßrigen Lösung behandelt, die Zink-, Phosphat- und Chlor-Ionen enthält, wobei man an die anodisch geschalteten Metalloberflächen gleichzeitig einen Gleichstrom anlegt.

Andererseits ist es dem Fachmann bereits seit geraumer Zeit bekannt, daß hohe Nickelanteile in Phosphatschichten zu einem besonders guten Korrosionsschutz führen. In diesem Zusammenhang ist jedoch auch bekannt, daß zur Erzielung hoher Nickelanteile in Phosphatschichten gleichfalls hohe Nickelanteile in den zu verwendenden Phosphatierlösungen erforderlich sind. Dies bedingt zum einen höhere Verfahrenskosten aufgrund des hohen Nickelpreises. Zum anderen müssen größere Mengen toxischer Nickel-Verbindungen aus den verbrauchten Phosphatierlösungen entsorgt werden, da in der Regel nur etwa 2 % des Nickels aus den Phosphatierlösungen in die Phosphatschichten eingebaut werden. So ist beispielsweise aus der WO-A-85/03 089 ein Hochnickel-Zinkphosphatierverfahren bekannt. Hierbei werden außerordentlich hohe Nickel-Konzentrationen zur Phosphatierung eingesetzt. Es wird allgemein darauf hingewiesen, daß ein Teil des Nickels prinzipiell durch eine Reihe einwertiger oder zweiseitiger Kationen ersetzt werden kann. Diese sind beispielsweise ausgewählt aus Cobalt, Mangan und Magnesium. Weiterhin wird ausgeführt, daß der Nickel-Gehalt der

...

- 3 -

einzusetzenden Lösung wenigstens 1,0 g/l betragen muß. Das einzusetzende Verhältnis zwischen geringem Zink- und hohem Nickelgehalt ist ein wesentlicher Bestandteil der technischen Lehre.

Demgegenüber ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Phosphatieren von Metallocberflächen bereitzustellen, bei welchem die Einbaurate von Nickel und/oder Kobalt in den ausgebildeten Phosphatüberzügen wesentlich gesteigert werden kann, obgleich in den verwendeten Phosphatierbädern nur vergleichsweise geringe Konzentrationen an Nickel- und/oder Kobalt-Kationen vorliegen.

Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Phosphatieren von Metallocberflächen, vorzugsweise von elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen, durch Behandeln derselben im Tauchen oder Spritztauchen mit sauren, wäßrigen Lösungen, die neben Zink-, Phosphat- und Nitrat-Ionen ferner Ionen mindestens eines weiteren zweiwertigen Metalls enthalten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) mit Phosphatierlösungen arbeitet, die die folgenden Komponenten enthalten:

$Zn^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l,

$PO_4^{3-}$ -Anionen im Bereich von 5 bis 50 g/l,

$NO_3^-$ -Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l,

sowie

$Ni^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l,

und/oder

$Co^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l,

b) wobei man die folgenden Bedingungen einhält:

pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 1,5 bis 4,5,

Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 10 bis 80 °C,

...

- 4 -

Behandlungsdauer im Bereich von 1 bis 300 Sekunden,

c) und wobei man ferner während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 0,01 bis 100 mA/cm<sup>2</sup> behandelt.

Überraschenderweise wurde nämlich festgestellt, daß durch das Anlegen eines kathodischen Gleichstroms an das Werkstück während der Phosphatierung die Einbaurate von Nickel und/oder Kobalt in die Phosphatierschichten wesentlich gesteigert werden kann, so daß auch bei vergleichsweise geringeren Konzentrationen an Nickel- und/oder Kobalt-Kationen in der Phosphatierlösung ähnlich hohe Gehalte in den Phosphatierschichten erzielt werden können, wie es bislang nur mit den bekannten Verfahren des Standes der Technik möglich war, bei denen die Phosphatierlösungen vergleichsweise hohe Konzentrationen an Nickel- und/oder Kobalt-Kationen aufweisen. Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist darin zu sehen, daß die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erzielten Phosphatierschichten einen deutlich verbesserten Korrosionsschutz aufweisen.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es von wesentlicher Bedeutung, daß man bei der Durchführung des Phosphatierverfahrens sämtliche der vorstehend aufgeführten Parameter einhält. Mit anderen Worten heißt dies, daß die kathodische Gleichstrombehandlung der Werkstücke während der Phosphatierung nur in entsprechenden, speziellen Phosphatierlösungen, die entweder Nickel oder Kobalt oder aber beide Kationen gemeinsam enthalten, - wie sie vorstehend im einzelnen definiert sind - zu dem erwünschten Ziel führt.

...

Wenn im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung von Metalloberflächen die Rede ist, so werden darunter Werkstoff-Oberflächen aus Eisen, Stahl, Zink, Aluminium sowie Legierungen des Zinks oder des Aluminiums verstanden. Als Beispiele für Aluminium-Oberflächen und deren Legierungen seien Reinaluminium-, AlMg- und AlMgSi-Werkstoffe genannt. Als Legierungsbestandteile des Zinks sei beispielhaft Eisen, Nickel oder Kobalt angeführt. Unter dem Begriff Stahl wird un- bis niedrig-legierter Stahl verstanden, wie er beispielsweise in Form von Blechen für den Karosseriebau Verwendung findet. Auch legierungsbeschichtete Stähle, die beispielsweise mit Zink-/Nickel-Legierungen oberflächenvergütet sind, zählen hierzu. Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zum Phosphatisieren von elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen. Die Verwendung von verzinktem Stahl, speziell elektrolytisch verzinktem Stahl in Bandform, hat in den letzten Jahren sehr an Bedeutung gewonnen. Hierbei umfaßt der Begriff "verzinkter Stahl" sowohl Verzinkungen durch elektrolytische Abscheidung als auch durch Schmelztauch-Applikation und bezieht sich generell auf sogenannte "Reinzinkschichten" als auch auf bekannte Zinklegierungen, insbesondere Zink/Nickel-Legierungen.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt vorzugsweise im sogenannten Tauchverfahren; generell ist es jedoch auch möglich, die erfindungsgemäßen Phosphatierlösungen durch Spritztauchen auf die Substratoberflächen aufzubringen. Die zu behandelnden Werkstücke werden für die Phosphatierbehandlung kathodisch geschaltet, wobei als Gegenelektrode vorzugsweise eine Elektrode aus Edelstahl Verwendung findet. Generell kann auch ein Metallbehälter des Phosphatierbades als Gegenelektrode dienen, ferner kommen auch Graphit-Elektroden oder prinzipiell alle aus

...

dem einschlägigen Stand der Technik bekannten Elektroden-Materialien als Gegenelektrode in Frage.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden unter dem Begriff "Gleichstrom" nicht nur "reine" Gleichströme verstanden, sondern vielmehr auch praktisch gleichartige Ströme, beispielsweise solche, die durch Vollweggleichrichtung eines Einphasenwechselstroms oder durch Gleichrichtung eines Dreiphasenwechselstroms erzeugt werden können. Auch sogenannte pulsierende Gleichströme und zerhackte Gleichströme sind im Sinne der Erfindung anwendbar. Von Bedeutung im Sinne der Erfindung ist lediglich die Stromdichte des Gleichstroms, welche in dem vorstehend definierten Bereich liegen soll. Auf die Angabe von geeigneten Spannungswerten für den Gleichstrom, der im Sinne der vorliegenden Erfindung Verwendung finden soll, wird bewußt verzichtet, da unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Leitfähigkeiten der Phosphatierbäder einerseits und der geometrischen Anordnung der Elektroden andererseits ein unterschiedlicher Zusammenhang zwischen Strom und Spannung bestehen kann. Darüber hinaus sind für den Bildungsmechanismus der Phosphatierschichten Konzentrationsgradienten entscheidend, welche durch die Stromdichte und nicht durch die Badspannung bestimmt werden. Der Fachmann wird im Einzelfall für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens anhand der angegebenen Werte für die Stromdichte geeignete Spannungswerte auswählen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung arbeitet man mit Phosphatierlösungen, die die folgenden Komponenten enthalten:

$Zn^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l,  
 $PO_4^{3-}$ -Anionen im Bereich von 10 bis 20 g/l,

...

- 7 -

$\text{NO}_3^-$ -Anionen im Bereich von 1 bis 30 g/l

sowie

$\text{Ni}^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l

und/oder

$\text{Co}^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens hält man bei der Phosphatierbehandlung der Werkstücke die folgenden Bedingungen ein:

pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 2 bis 3,

Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 40 bis 70 °C,

Behandlungsdauer im Bereich von 2 bis 10 Sekunden.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es ferner bevorzugt, daß man während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 1 bis 50 mA/cm<sup>2</sup> behandelt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Phosphatierbäder ferner zusätzlich Mangan- und/oder Magnesium-Kationen enthalten. Der Einbau dieser Kationen in die Phosphatierschicht wird zwar durch die erfindungsgemäße Anwendung des Gleichstromes nicht wesentlich gefördert, jedoch auch in keiner Weise gestört.

In diesem Sinne ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich  $\text{Mn}^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l, vorzugsweise von 0,5 bis 2 g/l, enthalten. In gleicher Weise ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,01 bis 2 g/l, vorzugsweise von 0,1 bis 1 g/l,

...

enthalten. Die zusätzliche Verwendung von Mangan- und/oder Magnesium-Kationen in den erfindungsgemäßen Phosphatierbädern bedingt eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit der hiermit erzielten Phosphatierschichten.

Im Falle der Phosphatierung von Aluminiumoberflächen oder dessen Legierungen mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens führt der Einsatz von Fluoridionen zu einem gleichmäßigeren Deckungsgrad der Phosphatierschichten auf dem Aluminium. In diesem Sinne ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich einfache oder komplexe Fluorid-Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l, vorzugsweise von 0,2 bis 2 g/l, enthalten. Bei der Phosphatierung von Oberflächen von Stahl oder Zink bzw. verzinktem Stahlband ist die Anwesenheit von Fluorid-Anionen nicht erforderlich, jedoch stört die Anwesenheit von Fluorid-Anionen das erfindungsgemäße Phosphatier-Verfahren auch in diesen Fällen nicht. Die Fluorid-Anionen können erfindungsgemäß auch in Form komplexer Fluorverbindungen, beispielsweise Tetrafluorborat oder Hexafluorosilicat, eingesetzt werden.

Wie bereits ausgeführt, ist für die optimale Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Einhaltung aller vorstehend genannten Parameter von wesentlicher Bedeutung. Hierzu zählt unter anderem der angegebene Bereich des einzuhaltenden pH-Wertes. Sollte der pH-Wert des Phosphatierbades nicht im angegebenen Bereich liegen, so ist es erforderlich, das Phosphatierbad auf pH-Werte im angegebenen Bereich durch Zugabe von Säure, beispielsweise Phosphorsäure, oder aber durch Zugabe einer Lauge, beispielsweise Natronlauge, einzustellen. Sofern in den nachstehenden Beispielen Werte zum Gehalt der Phosphatierlösungen an freier Säure bzw. an Gesamtsäure angeführt sind, so wurden diese in der

...

- 9 -

in der Literatur beschriebenen Art und Weise ermittelt. Die sogenannte Punktzahl an freier Säure wird dementsprechend definiert als die Anzahl ml von 0,1 N NaOH, die zur Titration von 10 ml Badlösung gegen Dimethylgelb, Methylorange oder Bromphenolblau erforderlich ist. Die Punktzahl der Gesamtsäure ergibt sich hiernach als die Anzahl ml von 0,1 N NaOH, die bei der Titration von 10 ml Badlösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zur ersten Rosafärbung erforderlich ist. Die erfindungsgemäßen Phosphatierlösungen weisen in der Regel Punktzahlen an freier Säure im Bereich von 0,5 bis 3 und an Gesamtsäure im Bereich von 15 bis 20 auf.

Die Herstellung der Phosphatierungsbäder zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt im allgemeinen in der üblichen Weise, die dem Fachmann an sich bekannt ist. Als Ausgangsprodukte zur Herstellung des Phosphatierungsbades kommen beispielsweise die folgenden Verbindungen in Betracht: Zink: in Form von Zinkoxid oder Zinknitrat; Nickel: in Form von Nickelnitrat oder Nickelcarbonat; Kobalt: in Form von Kobaltnitrat; Mangan: in Form von Mangancarbonat; Magnesium: in Form von Magnesiumnitrat, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid oder Magnesiumhydroxycarbonat; Phosphat: vorzugsweise in Form von Phosphorsäure; Nitrat: in Form der vorstehend genannten Salze, gegebenenfalls auch in Form des Natriumsalzes. Die gegebenenfalls im Bad zu verwendenden Fluoridionen werden bevorzugt in Form von Natriumfluorid oder in Form der vorstehend genannten komplexen Verbindungen eingesetzt. Die vorstehend genannten Verbindungen werden - in den für die Erfindung wesentlichen Konzentrationsbereichen - in Wasser aufgelöst; anschließend wird, wie gleichfalls vorstehend bereits gesagt, der pH-Wert der Phosphatierungslösungen auf den gewünschten Wert eingestellt.

Vor der eigentlichen Phosphatierungsbehandlung muß die zu behandelnde Metallocberfläche vollständig wasserbenetzbar sein. Hierzu ist es im allgemeinen erforderlich, die zu behandelnden Metallocberflächen nach an sich bekannten und im Stand der Technik hinreichend beschriebenen Verfahren zu reinigen und zu entfetten. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es ferner bevorzugt, nach einer Spülung der gereinigten und entfetteten Werkstücke mit Wasser, vorzugsweise mit vollentsalztem Wasser, die zu phosphatisierenden Werkstücke einer an sich bekannten Aktivierungs-Vorbehandlung zu unterwerfen. Insbesondere werden hierzu titanhaltige Aktivierungslösungen eingesetzt, wie sie beispielsweise in DE-A-20 38 105 oder DE-A-20 43 085 beschrieben werden. Demgemäß werden die anschließend zu phosphatisierenden Metallocberflächen mit Lösungen behandelt, die als Aktivierungsmittel im wesentlichen Titansalze und Natriumphosphat, gegebenenfalls zusammen mit organischen Komponenten, beispielsweise Alkylphosphonaten oder Polycarbonsäuren, enthalten. Als Titankomponente kommen bevorzugt lösliche Verbindungen des Titans, wie Kaliumtitanfluorid und insbesondere Titanylulfat, in Frage. Als Natriumphosphat kommt im allgemeinen Dinatriumorthophosphat zum Einsatz. Titanhaltige Verbindungen und Natriumphosphat werden in solchen Mengenverhältnissen verwendet, daß der Titangehalt mindestens 0,005 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gewicht der titanhaltigen Verbindung und des Natriumphosphats.

Im Anschluß an diese Aktivierungsbehandlung erfolgt dann das eigentliche Phosphatierverfahren; die phosphatierten Metallocberflächen werden dann nachfolgend erneut mit Wasser, wiederum bevorzugt mit vollentsalztem Wasser, gespült. Im bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, in einer nachfolgenden Verfahrensstufe die so erzeugten Phosphatschichten zu passivieren. Eine solche

...

Passivierung ist immer dann sinnvoll und von Vorteil, wenn die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren phosphatierten Metallocberflächen anschließend lackiert oder auf andere Weise mit organischen Materialien beschichtet werden. Wie dem Fachmann hinreichend bekannt ist, kann eine derartige Passivierungsbehandlung beispielsweise mit verdünnter Chromsäure oder Mischungen von Chrom- und Phosphorsäure erfolgen. Die Konzentration der Chromsäure liegt dabei im allgemeinen zwischen 0,01 und 1 g/l. Eine Alternative hierzu stellt eine Passivierungsbehandlung mit chromfreien Produkten dar, wie sie beispielsweise in DE-A-31 46 265 oder DE-A-40 31 817 beschrieben ist. Sofern jedoch die phosphatierten Substrate anschließend zunächst einem mechanischen Verformungsprozeß unterworfen und nachfolgend erneut phosphatiert werden, wie dies zum Beispiel beim Karroseriebau in Frage kommt, so sollte eine Passivierungsbehandlung unterbleiben.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugten Phosphatierschichten sind auf allen Gebieten, auf denen Phosphatüberzüge angewendet werden, gut einsetzbar. Ein besonders vorteilhafter Anwendungsfall liegt in der Vorbereitung der Metallocberflächen für die Lackierung, beispielsweise durch Spritzlackierung oder Elektrotauchlackierung, oder für die Beschichtung mit organischen Folien.

Die nachfolgenden Beispiele schildern die erfindungsgemäße Arbeitsweise.

## Beispiele

In der nachstehenden Tabelle 1 sind für die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 9 sowie für die Vergleichsbeispiele 1 bis 3 die Zusammensetzungen der verwendeten Phosphatierbäder einschließlich der jeweiligen pH-Werte sowie der Werte des Gehaltes an freier Säure und Gesamtsäure angegeben.

Bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 8 wurde jeweils an die Prüfbleche - während der gesamten Tauchbehandlung derselben in den jeweiligen Phosphatierbädern - ein kathodischer Gleichstrom mit einer Stromdichte von  $10 \text{ mA/cm}^2$  angelegt; beim erfindungsgemäßen Beispiel 9 betrug die Stromdichte  $2 \text{ mA/cm}^2$ . Als Gegenelektrode diente in allen Fällen eine Elektrode aus Edelstahl.

Demgegenüber wurde bei den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 die Phosphatierung ohne eine derartige Gleichstrombehandlung durchgeführt. Die zu den Vergleichsbeispielen 1 und 3 eingesetzten Phosphatierbäder enthielten die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung relevanten Kationen des Nickels und Kobalts in wesentlich höheren Mengen als die erfindungsgemäßen Beispiele. Die Zusammensetzung des Phosphatierbades im Vergleichsbeispiel 2 entsprach dem in der Praxis heute üblicherweise eingesetzten "Trikation-Verfahren", das heißt das Phosphatierbad enthielt Zn, Ni und Mn.

Als Prüfbleche wurden - für alle Beispiele und Vergleichsbeispiele - elektrolytisch verzinkte Stahlbleche (Abmessungen:  $10 \text{ cm} \times 20 \text{ cm} \times 0,7 \text{ cm}$ ; beidseitige Zinkauflage in einer Stärke von  $7,5 \mu\text{m}$ ) der Fa. Thyssen AG, Düsseldorf, eingesetzt. Die zu den jeweiligen

...

Beispielen und Vergleichsbeispielen eingesetzten Prüfbleche wurden - bis auf die vorstehend erörterte Behandlung mit Gleichstrom - ansonsten in gleicher Weise gemäß den nachfolgend beschriebenen Verfahrensschritten behandelt:

- 1) Chemisches Reinigen und Entfetten unter Verwendung eines tensid- und phosphathaltigen alkalischen Reinigungsmittels (Ridoline<sup>R</sup> C 1250 E, Fa. Henkel KGaA) in einer Konzentration von 2 Gew.-% in wäßriger Lösung, im Spritzverfahren bei ca. 60 °C im Verlauf von 3 Minuten.
- 2) Spülen mit vollentsalztem Wasser bei Raumtemperatur im Verlauf von 30 Sekunden.
- 3) Aktivieren unter Verwendung eines titansalzhaltigen, wäßrigen Aktivierungsmittels (Fixodine<sup>R</sup> 950, Fa. Henkel KGaA) in einer Konzentration von 0,3 Gew.-%, im Spritzverfahren bei Raumtemperatur im Verlauf von 5 Sekunden.
- 4) Phosphatieren im Tauchverfahren in den jeweiligen Phosphatierbädern gemäß Tabelle 1 bei 60 °C im Verlauf von 5 Sekunden.
- 5) Spülen mit vollentsalztem Wasser bei Raumtemperatur im Verlauf von 30 Sekunden.
- 6) Trocknen bei 80 °C Objekttemperatur im Verlauf von 10 Minuten.

Nach dem Trocknen wurden die jeweiligen Prüfbleche mit einem kathodischen Elektrotauchlack auf Epoxidbasis (Aqualux<sup>R</sup> K, Fa. ICI, Hilden) beschichtet. Die Trockenfilmdicke betrug 18 ± 2 µm.

Anschließend erfolgte die Ermittlung des Korrosionsschutzes der jeweiligen Phosphatierschichten durch Bestimmung der Lackunterwanderung gemäß einem kathodischen Polarisationstest. Dazu wurden die jeweiligen Prüfbleche mit einem Einzelschnitt gemäß DIN 53 167 versehen und anschließend in eine 10 gew.-%ige wäßrige Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei einem Stromfluß von 0,75 A und einer

\*\*\*

- 14 -

Polarisationszeit von 40 Stunden eingetaucht. Die Auswertung der Lackunterwanderung erfolgte gemäß DIN 53 167 (siehe Tabelle 2, a).

Außerdem wurde der mit den jeweiligen Phosphatierschichten erzielte Korrosionsschutz im Wechselklimatest nach VDA 621-415 überprüft. Hierzu wurden wiederum jeweils phosphatierte und lackierte Prüfbleche mit einem Einzelschnitt gemäß DIN 53 167 versehen und anschließend dem Wechselklimatest über eine Zeitdauer von 10 Wochen (= 10 Zyklen) unterworfen. Der einwöchige Zyklus verlief hierbei in der folgenden Weise:

1. Tag: Salzsprühtest gemäß DIN 50 021 über 24 Stunden;
2. bis 5. Tag: Kondenswasser-Wechselklima gemäß DIN 50 017 KFW;
6. bis 7. Tag: Lagerung bei Raumtemperatur gemäß DIN 50 014.

Die Auswertung der Lackunterwanderung erfolgte wiederum gemäß DIN 53 167 (siehe Tabelle 2, b).

Ferner wurden die Phosphatierschichten auf den jeweiligen Testblechen zur Bestimmung ihrer Zusammensetzung mit Chromsäure abgelöst und durch ICP-Spektoskopie analysiert.

Die bei den vorstehenden Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

...

Tabelle 1: Zusammensetzung der Phosphatierbäder

| Beispiel<br>Nr. | jeweils in [g/l] |                  |                  |                  |                  |                              | pH   | f. S.<br>Punkte | G. S.<br>Punkte |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------------------|------|-----------------|-----------------|
|                 | Zn <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |      |                 |                 |
| 1               | 1,6              | 1                | -                | -                | -                | 2,1                          | 12,3 | 2,5             | 2,2             |
| 2               | 1,6              | 1                | 1                | -                | -                | 4,2                          | 12,3 | 2,8             | 1,3             |
| 3               | 1,6              | 1                | -                | 1                | -                | 4,4                          | 12,3 | 2,5             | 2,2             |
| 4               | 1,6              | -                | 1                | 1                | -                | 4,4                          | 12,3 | 2,8             | 1,3             |
| 5               | 1,6              | 1                | 1                | 1                | -                | 6,5                          | 12,3 | 2,5             | 2,2             |
| 6               | 1,6              | 1                | -                | -                | -                | 2,1                          | 10,7 | 3,0             | 0,9             |
| 7               | 1,6              | -                | 1                | -                | -                | 2,1                          | 10,7 | 2,5             | 2,2             |
| 8               | 1,6              | -                | 1                | -                | -                | 2,1                          | 10,7 | 3,0             | 0,6             |
| 9               | 1,6              | 1                | -                | -                | 0,1              | 3,0                          | 12,3 | 2,3             | 2,9             |
| vgl. 1          | 0,6              | 5,1              | -                | -                | -                | 10,2                         | 16,0 | 3,5             | 1,6             |
| vgl. 2          | 0,6              | 0,9              | -                | 1                | -                | 1,8                          | 11,5 | 3,5             | 1,2             |
| vgl. 3          | 0,6              | -                | 5,1              | -                | -                | 10,2                         | 16,0 | 3,5             | 1,8             |

vgl. = Vergleichsheispi; f. S. = freie Säure; G. S. = Gesamtsäure

**Tabelle 2: Gehalt an Ni, Co, Mn oder Mg in den Phosphatierschichten und Korrosionstestergebnisse**

| Beispiel<br>Nr. | Ni                | Co | Mn  | Mg | Lackunterwanderung<br>[mm] |     |
|-----------------|-------------------|----|-----|----|----------------------------|-----|
|                 | jeweils in Atom-% |    |     |    | a                          | b   |
| 1               | 5                 | -  | -   | -  | 8                          | 1,4 |
| 2               | 4                 | 7  | -   | -  | 7                          | 1,4 |
| 3               | 6                 | -  | -*) | -  | 4                          | 1,2 |
| 4               | -                 | 6  | 9   | -  | 3                          | 1,2 |
| 5               | 4                 | 3  | 8   | -  | 5                          | 1,0 |
| 6               | 12                | -  | -   | -  | 4                          | 0,7 |
| 7               | -                 | 6  | -   | -  | 9                          | 1,6 |
| 8               | -                 | 11 | -   | -  | 4                          | 1,1 |
| 9               | 3                 | -  | -   | 5  | 5                          | 0,9 |
| Vgl. 1          | 12                | -  | -   | -  | 6                          | 1,2 |
| Vgl. 2          | 2                 | -  | 11  | -  | 8                          | 2,1 |
| Vgl. 3          | -                 | 13 | -   | -  | 6                          | 1,4 |

\*) = Mn in der Schicht nicht nachweisbar

a) = kathodischer Polarisationstest

b) = Wechselklimatest

Ein Vergleich der Werte in Tabelle 1 - bezüglich der Zusammensetzung der jeweiligen Phosphatierbäder - mit denen der Werte in Tabelle 2 - bezüglich des Gehaltes der im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung relevanten Kationen in den

...

Phosphatierschichten, insbesondere Ni und Co - zeigt, daß aufgrund der erfindungsgemäßen Verfahrensweise mit geringeren Kationen-Konzentrationen in den Phosphatierbädern vergleichsweise hohe Gehalte dieser Kationen in den gebildeten Phosphatierschichten erzielt werden können. Dies führt - in vergleichbaren Fällen der erfindungsgemäßen Beispiele mit den Vergleichsbeispielen - zu einem deutlich verbesserten Korrosionsschutz; vergleiche hierzu Beispiel 6 mit Vergleichsbeispiel 1, Beispiel 3 mit Vergleichsbeispiel 2 und Beispiel 8 mit Vergleichsbeispiel 3.

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen, vorzugsweise von elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen, durch Behandeln derselben im Tauchen oder Spritztauchen mit sauren, wäßrigen Lösungen, die neben Zink-, Phosphat- und Nitrat-Ionen ferner Ionen mindestens eines weiteren zweiwertigen Metalls enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) mit Phosphatierlösungen arbeitet, die die folgenden Komponenten enthalten:  
 $Zn^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l,  
 $PO_4^{3-}$ -Anionen im Bereich von 5 bis 50 g/l,  
 $NO_3^-$ -Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l,  
sowie  
 $Ni^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l,  
und/oder  
 $Co^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l,
  - b) wobei man die folgenden Bedingungen einhält:  
pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 1,5 bis 4,5,  
Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 10 bis 80 °C,  
Behandlungsdauer im Bereich von 1 bis 300 sec,
  - c) und wobei man ferner während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 0,01 bis 100 mA/cm<sup>2</sup> behandelt.

...

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die die folgenden Komponenten enthalten:  
 $Zn^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l,  
 $PO_4^{3-}$ -Anionen im Bereich von 10 bis 20 g/l,  
 $NO_3^-$ -Anionen im Bereich von 1 bis 30 g/l,  
sowie  
 $Ni^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l  
und/oder  
 $Co^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Phosphatierbehandlung der Werkstücke die folgenden Bedingungen einhält:  
pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 2 bis 3,  
Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 40 bis 70 °C,  
Behandlungsdauer im Bereich von 2 bis 10 sec.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 1 bis 50 mA/cm<sup>2</sup> behandelt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich  $Mn^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l, vorzugsweise von 0,5 bis 2 g/l, enthalten.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Phosphatierlösungen

...

arbeitet, die zusätzlich  $Mg^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,01 bis 2 g/l, vorzugsweise von 0,1 bis 1 g/l, enthalten.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich einfache oder komplexe Fluorid-Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l, vorzugsweise von 0,2 bis 2 g/l, enthalten.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu phosphatierenden Werkstücke zuvor einer an sich bekannten Aktivierungs-Vorbehandlung, insbesondere mit titanhaltigen Aktivierungslösungen, unterwirft.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 als Vorbehandlung für eine nachfolgende Lackierung oder Beschichtung.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/00703

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl: 5 C25D11/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. 5 C25D; C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                       | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | FR,A,2 262 134 (SOCIETE CONTINENTALE PARKER)<br>19 September 1975, see page 5, line 9 - line 33<br>----- |                       |
| A         | EP,A,0 288 853 (NIHON PARKERIZING CO LTD)<br>2 November 1988, see page 4; example 1<br>-----             |                       |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 1992 (15.06.92)

Date of mailing of the international search report

30 June 1992 (30.06.92)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office  
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9200703**  
**SA 57826**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 15/06/92. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) |          | Publication date |
|----------------------------------------|------------------|-------------------------|----------|------------------|
| FR-A-2262134                           | 19-09-75         | JP-C-                   | 1042742  | 23-04-81         |
|                                        |                  | JP-A-                   | 50115138 | 09-09-75         |
|                                        |                  | JP-B-                   | 54029979 | 27-09-79         |
|                                        |                  | DE-A-                   | 2505836  | 04-09-75         |
| -----                                  | -----            | -----                   | -----    | -----            |
| EP-A-0288853                           | 02-11-88         | JP-A-                   | 63262500 | 28-10-88         |
|                                        |                  | DE-A-                   | 3812692  | 24-11-88         |
|                                        |                  | US-A-                   | 4874480  | 17-10-89         |
| -----                                  | -----            | -----                   | -----    | -----            |

I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)<sup>6</sup>

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.K1. 5 C25D11/36

## II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff<sup>7</sup>

| Klassifikationssystem | Klassifikationsymbole |      |
|-----------------------|-----------------------|------|
| Int.K1. 5             | C25D                  | C23C |

Recherchierte nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen<sup>8</sup>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup>

| Art. <sup>10</sup> | Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup> | Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup> |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| A                  | FR,A,2 262 134 (SOCIETE CONTINENTALE PARKER) 19.<br>September 1975<br>siehe Seite 5, Zeile 9 - Zeile 33<br>---           |                                  |
| A                  | EP,A,0 288 853 (NIHON PARKERIZING CO LTD) 2.<br>November 1988<br>siehe Seite 4; Beispiel 1<br>---                        |                                  |

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "T" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "E" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

## IV. BESCHEINIGUNG

|                                                            |                                                                                                                                                             |
|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche        | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts                                                                                                         |
| 15. JUNI 1992                                              | 30.06.92                                                                                                                                                    |
| Internationale Recherchenbehörde<br>EUROPAISCHES PATENTAMT | Unterschrift des bevoilichtigten Bediensteten<br>NGUYEN THE NGHIEP N.  |

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9200703  
SA 57826

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15/06/92

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |          | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|----------|-------------------------------|
| FR-A-2262134                                       | 19-09-75                      | JP-C-                             | 1042742  | 23-04-81                      |
|                                                    |                               | JP-A-                             | 50115138 | 09-09-75                      |
|                                                    |                               | JP-B-                             | 54029979 | 27-09-79                      |
|                                                    |                               | DE-A-                             | 2505836  | 04-09-75                      |
| EP-A-0288853                                       | 02-11-88                      | JP-A-                             | 63262500 | 28-10-88                      |
|                                                    |                               | DE-A-                             | 3812692  | 24-11-88                      |
|                                                    |                               | US-A-                             | 4874480  | 17-10-89                      |

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82